УДК 539.3:539.89

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В.Н. Беломестных*, Е.П. Теслева**

*Томский политехнический университет. E-mail: belka150@yandex.ru
**Филиал Томского политехнического университета, г. Юрга. E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Получены соотношения, связывающие скорости звука или коэффициент Пуассона с параметром Грюнайзена твердых тел. Дан анализ применения этих формул для определения параметра Грюнайзена ряда металлов, ионных и ионно-молекулярных соединений.

Введение

В изучении поведения твердого тела при изменении его линейных и/или объемных размеров важная роль принадлежит двум характеристикам материалов – коэффициенту Пуассона σ и параметру Грюнайзена γ. Первый из них (σ) характеризует стремление материала сохранять в процессе упругой деформации свой первоначальный объем и равен [1, 2]

$$\sigma = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = -\frac{(\Delta d/d)}{(\Delta l/l)}, \qquad (1)$$

где ε′ = (Δd/d) – относительное поперечное сужение образца с поперечным размером d; ε = (Δl/l) – относительное продольное удлинение образца длиной l при нагрузке. Для реальных упругих тел, увеличивающих свой объем при растяжении и уменьшающих при сжатии, величина σ может лежать только в пределах от 0 до 0,5 [3]. Практически для большинства материалов коэффициент Пуассона находится еще в более узком интервале: от 0,2 до 0,4 [4]. Однако по современным представлениям диапазон возможных значений коэффициента Пуассона существенно расширен за оба предела: σ может быть и отрицательным (σ < 0), и больше 0,5 [5–11]. При этом установлено, что отрицательные значения коэффициента Пуассона характерны для кристаллов, обладающих большим фактором анизотропии, а также сформулировано необходимое для σ < 0 условие – тангенциальная жесткость в точке контакта взаимодействующих частиц должна быть больше нормальной жесткости. Модель твердого тела с 0> σ > 0,5 предполагает микроэлемент среды с вращательной степенью свободы. Отрицательные значения σ соответствуют материалам, расширяющимся при растяжении (сужающимися при сжатии) и наблюдаются у некоторых интерметаллидов с промежуточной валентностью, для которых константа упругости c_{12} < 0 [12].

Непосредственные измерения σ материалов по (1) в последние годы уступили место косвенным методам его определения по величинам скоростей распространения звука или модулям упругости. Однако следует при этом проводить предварительные исследования на предмет полной справедливости расчетных соотношений для коэффициента Пуассона данной группы веществ [3]. В отношении металлов это было сделано в работе [3], а для ионных и ионно-молекулярных кристаллов в [13–15]. Среди известных расчетных соотношений для σ в случае его косвенного определения были рекомендованы два:

$$\sigma = \frac{J^2 - 2}{2(J^2 - 1)}, \quad \left(J = \frac{\upsilon_L}{\upsilon_t}\right), \qquad (2)$$

где υ_L – скорость распространения продольных упругих волн в “неограниченной” среде, υ_t – скорость распространения поперечных упругих волн, и

$$\sigma = \frac{E}{2G} - 1, \qquad (3)$$

где E – модуль Юнга, G – модуль сдвига. Формула (2) не требует знания плотности вещества ρ, а упругие модули E и G являются сравнительно легко определяемыми величинами. Тем не менее, ни (2), ни (3) заранее не гарантируют получения истинного значения коэффициента Пуассона для конкретного вещества. Следовательно, как справедливо призывают авторы работы [3], к имеющимся в литературе справочным величинам σ следует относиться осторожно, по крайней мере, критически.

Одним из путей решения проблемы адекватного определения коэффициента Пуассона косвенными методами является установление новых зависимостей между σ и некоторыми другими характеристиками твердого тела, отражающими свойства реального материала и особенности его деформации. Среди набора подобных характеристик вещества обращает внимание так называемый параметр Грюнайзена γ, который, подобно σ, широко используется для описания свойств кристалла, зависящих от его объема [15]:

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \nu_j}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\nu_j}\left(\frac{\partial \nu_j}{\partial V}\right), \qquad (4)$$

где ν_j – собственные частоты твердого тела. Параметр Грюнайзена является мерой ангармоничности сил, действующих между атомами (молекулами) твердого тела. Его среднее значение для большинства металлов и простых соединений находится в пределах от 1,0 до 3,0 (в гармоническом приближении γ = 0), а основным соотношением для экспериментального определения является уравнение (закон, формула) Грюнайзена [16]:

$$\frac{\alpha}{\chi} = \frac{\gamma c_V}{V},$$

где α – коэффициент теплового расширения, χ – объемная сжимаемость, c_V – теплоемкость при постоянном объеме.

В литературе уже известны попытки сопоставить коэффициент Пуассона с параметром Грюнайзена, например, в [6] получена формула

$$1 - 2\sigma = \frac{E\alpha V}{\gamma c_V}, \qquad (5)$$

зависимость по которой хорошо согласуется с экспериментальными данными (коэффициент корреляции 0,97). Однако (6) требует знания пяти параметров и этим мало

отличается от уравнения Грюнайзена (5).

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы получить более упрощенную, чем в (6) связь между σ и γ, желательно без использования других параметров вещества. Ниже приводится вариант достижения ука- (6) занной цели с кратким анализом результатов применения полученного соотношения.

Теория

Уравнению Грюнайзена (5) придадим более удобный для преобразования вид

$$\Gamma = \frac{\beta B^{T}}{c\chi_{\varsigma}},$$

где β – температурный коэффициент объемного расширения, а B^T – изотермический объемный модуль всестороннего сжатия ($B^T = 1/\chi$). В физической акустике кристаллов экспериментально наиболее надежно определяются адиабатический модуль всестороннего сжатия B^S, модуль сдвига G, а в теплофизике – удельная (молярная) теплоемкость при постоянном давлении c_p (C_p). Поэтому в (7) перейдем от B^T, c_V к B^S, c_p, используя известную связь

$$B^T \cdot c_p = B^S \cdot c_V. \quad (7)$$

Кроме этого, по формулам теории упругости для изотропной пространственно неограниченной упругой среды, связывающим акустические и упругие характеристики тве

$$\rho\upsilon_L^2 = B^S + 4/3 \cdot G, \quad \rho\upsilon_t^2 = G,$$

можно получить соотношение между параметром Грюнайзена и скор упругих волн

$$\Gamma = \frac{\beta}{\rho}\left(\upsilon_L^2 - 4/3 \cdot \upsilon_t^2\right).$$

Воспользуемся понятием среднеквадратичной ско- (8) рости по примеру работы [17]

$$\upsilon_m = \left(\frac{\upsilon_L^2 + 2\upsilon_t^2}{3}\right)^{1/2}$$

и тем, что (9)

$$\mu\upsilon_m^2 = \frac{3}{\beta}\frac{\nabla}{},$$

μ – молярная масса, как показано там же. Тогда выраже- (10) ние для γ становится функцией одного параметра x

$$\Gamma = \frac{9}{2}\frac{x^2 - 4/3}{x^2 + 2}.$$

В свою очередь коэффициент Пуассона σ также является функцией этого же параметра, см. (2). Объединяя (11) (13) и (2), получаем новые соотношения, позволяющие определять γ при и оборот:

$$\gamma = \frac{3}{2}\frac{(1+\sigma)}{(2-3\sigma)},$$

$$\sigma = \frac{4/3\gamma - 1}{2\gamma + 1}. \quad (12)$$

Итак, степень ангармонизма колебаний атома у положения равновесия (γ) определяет механизм поперечной деформации (σ) (другое название ко- (13) эффициента Пуассона – коэффициент поперечной деформации [3]). Оценим выводы нашей теории в контексте практических значений σ и γ. При значениях 0,2 < σ <0,4 по формуле (14) имеем интервал 1,29 < γ < 2,63, что соответствует наиболее часто встречающимся экспериментальным величинам параметра Грюнайзена. Для кристаллов, в которых выполняется со- (14) отношение Коши (между однородно деформированными областями решетки действуют центральные силы, $c_{12} = c_{44}$, σ = 0,25), γ = 1,5. При σ = 0 (продольное удлинение не (15) сопровождается поперечным сжатием) γ = 0,75. Значение σ = –1 соответствует "гармоническому" кристаллу (γ = 0). Наконец, максимально возможное положительное значение σ ≅ 0,67 достигалось бы в условиях "беспредельного" ангармонизма (γ → ∞). Таковы первые выводы по полученным соотношениям (14) и (15).

Акустический, упругий и термодинамический параметры Грюнайзена твердых материалов

Рассмотрим практический аспект проблемы. За основу анализа возьмем рабочие возможности формулы (14) (для формулы (15) все оценки будут тождественны). Заключение о практической способности (неспособности) формулы (14) будем строить на основе сравнения значения параметра Грюнайзена, вычисленного по этой формуле (назовем его упругим параметром Грюнайзена и обозначим $\gamma_{уп}$) с термодинамическим параметром Грюнайзена γ_{tg}, формула (7), считающимся в литературе экспериментальным. Кроме этого, получим по формуле (13) значения параметра Грюнайзена из скоростей звука (назовем его акустическим и обозначим $\gamma_{ак}$). Формула (13) в нашем выводе оказалась промежуточной, однако она имеет вполне самостоятельное значение (выше мы указывали, что значения коэффициента Пуассона могут быть получены разными методами, в том числе отнюдь не акустическими). Все необходимые сведения для проведенных расчетов и последующего анализа по трем классам веществ (элементы, ионные и ионно-молекулярные соединения) представлены в таблице.

Из акустических свойств веществ, приведенных в таблице (υ_L, υ_t), в литературе отсутствуют сведения только для CsF. Эти данные мы получили методом Фохт-Ройс-Хилла [2, 4] из констант упругости c_{ij} монокристалла фторида цезия, измеренных Хауссюлем методом дифракции света на ультразвуке [23]. Необходимые для расчета γ_{tg} некоторых веществ значения β, C_p, B^s и ρ взяты нами из справочников [4, 24–26]. Как показывают результаты таблицы, между $\gamma_{ак,}$ $\gamma_{уп}$, с одной стороны, и γ_{tg}, с другой стороны, наблюдается хорошее согласие (для отдельных веществ отклонения между акустическими (упругими) и термодинамическими параметрами Грюнайзена составляют 10…15 %, что находится в пределах разброса данных по υ_L, υ_t, σ, β, B^s, и ρ для одного и того же материала, полученных разными авторами). Проверка предложенных в настоящей работе соотношений на веществах, не включенных в таблицу, требует дополнительных экспериментальных сведений либо по их акустическим, либо по упругим свойствам, а также знания комплекса теплофизических характеристик для них и плотности (молярного объема). В дальнейшем авторы предполагают расширить список

Таблица. Скорости звука, коэффициенты Пуассона и параметры Грюнайзена неорганических веществ при стандартных условиях

[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]		
	[illegible]	[illegible]			[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

1	2	3	4	5	6	7	8
$AgCl$	3145	1207	8,789	0,409	2,79	2,73	2,02
$AgBr$	2845	1159	8,827	0,396	2,63	2,56	2,33
$TlCl$	2265	1153	3,869	0,326	1,94	1,16	2,60
$TlBr$	2133	1085	3,700	0,321	1,94	1,18	2,47
$CuCl$	3795	1540	6,077	0,402	2,64	2,05	
$CuBr$	3310	1435	5,311	0,384	2,45	2,45	
NH_4Cl	4457	2497	3,186	0,271 0,292	2,18	1,41 1,49	
NH_4Br	3116	1745	3,189	0,278 0,259		1,64 1,54	
$NaCN$	3600	960	14,083		3,57		
KCN	3340	1170	8,241	0,42	3,04	2,88	
$CsCN$	2290	970	5,567		2,52		
LiN_3	5610	3000	3,497		1,77		
NaN_3	3400	1350	6,567		2,75		4,25
KN_3	4500	2430	3,429		1,74		
RbN_3	3610	1890	3,050		1,84		
CsN_3	3010	1650	3,327		1,68		
$NaClO_3$	4240	2320	3,174	0,279 0,311	1,65	1,05 1,23	1,36
$NaBrO_3$	3820	2190	3,139	0,266 0,278	1,58	1,37 1,64	
$NaNO_2$	3820	2400	2,614		1,25		
$NaNO_3$	4510	2580	3,056		1,53		
$Pb(NO_3)_2$	3361	1530	4,825	0,339	2,30	2,21	
NH_4ClO_4	3800	2130	3,183		1,61		1,81

I

Значения γ_{tg} без ссылки на источник определены авторами по формуле (7). Для некоторых веществ при-ведены два крайних значения коэффициента Пуассона по литературным источникам

веществ для проверки взаимосвязи между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена.

Заключение

На основе закона Грюнайзена развита теория, позволяющая определять средние значения параметра Грюнайзена твердых тел как через скорости распространения упругих волн, так и через коэффициент Пуассона. Новые расчетные соотношения проверены для ряда металлов, простых и сложных неорганических соединений. Получено хорошее согласие с термодинамическими значениями параметра Грюнайзена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физический энциклопедический словарь. Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Научное изд-во “Большая Росс. Энциклопедия”, 1995. – 928 с.
2. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: Изд-во “STT”, 2001. – 226 с.
3. Иванов Г.П., Лебедев Т.А. О физическом смысле коэффициента Пуассона // Труды Ленингр. политехн. ин-та им. М.И. Калинина. – 1964. – № 236. – С. 38–46.
4. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Под ред. академика АН УССР И.Н. Францевича. – Киев: Наукова думка, 1982. – 288 с.
5. Кузьменко В.А. Новые схемы деформирования твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1973. – 199 с.
6. Микитишин С.Я. К вопросу взаимосвязи коэффициента Пуассона с другими характеристиками чистых металлов // Физ.-хим. механика материалов. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 84–88.
7. Wojciechowski K.W., Branka A.C. Negative Poisson ratio in a two-dimensional “isotropic” solid // Phys. Rev. A. – 1989. – V. 40. – № 12. – P. 7222–7225.
8. Светлов И.Л., Кривко А.И., Епишин А.И., Самойлов А.И., Одинцев И.Н. Ориентационная зависимость коэффициента Пуассона никелевого сплава с монокристаллической структурой // Метал. монокристаллы / АН СССР. Ин-т металлургии. – М., 1990. – С. 196–200.
9. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Высокомолек. соедин. Б. – 1991. – Т. 33. – № 8. – С. 619–621.
10. Dmitriev S.V., Shigenari T., Abe K. Poisson ratio beyond the

limits of the elasticity theory // J. Phys. Soc. Jap. – 2001. – V. 70. – № 5. – P. 1431–1432.

11. Vasiliev A.A., Dmitriev S.V., Ishibashi Y., Shigenari T. Elastic properties of a two – dimensional model of crystals containing particles with rotational degrees of freedom // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – № 9. – P. 094101/1–094101/7.
12. Баланкин А.С. Упругие свойства сверхпроводников со структурой A15 // Физика низких температур. – 1988. – Т. 14. – № 4. – С. 339–347.
13. Беломестных В.Н., Беломестных Л.А. Коэффициент Пуассона неорганических материалов с комплексными ионами // Всесибирские чтения по математике и механике: Тез. докл. Междунар. конф. – Т. 2. Механика. Под ред. В.И. Зинченко и др. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1997. – С. 189–190.
14. Беломестных В.Н., Карпова Е.М., Хроленко Е.П., Ульянов В.В. Физико-механические и физико-химические свойства сложных кристаллов из результатов акустических экспериментов и известных соотношений – взаимосвязей // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: Тез. докл. V Междунар. конф. – Александров: ВНИИСИМС, 2001. – С. 145–147.
15. Беломестных В.Н., Ефимова Е.М., Теслева Е.П. Динамический коэффициент Пуассона неорганических материалов // Динамика систем, механизмов и машин: Матер. IV Междунар. научно-техн. конф. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. – Кн. 1. – С. 350–353.
16. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
17. Леонтьев К.Л. О связи упругостных и тепловых свойств веществ // Акуст. ж. – 1981. – Т. 27. – № 4. – С. 554–561.
18. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: ГИТТЛ, 1957. – 523 с.
19. Родионов К.П. Зависимость параметра Грюнайзена твердого тела от давления // Физика металлов и металловедение. – 1969. – Т. 26. – № 6. – С. 1120–1123.
20. Urzendowski S.R., Guenther A.H. The combination of thermal and ultrasonic data to calculate Grueneisen ratios and various thermodynamic functions // Int. Symp. Therm. Expans. Solids. – 1974. – P. 256–277.
21. Bansigir K.G. Evaluation of the Grueneisen constant // J. Appl. Phys. – 1968. – V. 39. – № 8. – P. 4024–4026.
22. Беломестных В.Н. Физико-химическая акустика кристаллов. – Томск: Изд-во ТРОЦа, 1998. – 183 с.
23. Haussuehl S. Elastische und thermoelastische Konstanten von Caesiumfluorid und Ammoniumjodid // Z. Kristallogr. – 1973. – B. 138. – S. 177–183.
24. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
25. Справочник химика. Изд. 3-е, испр. Т. 1, 2. – Л.: Химия, 1971.
26. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 339 с.

УДК 535.36